

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-272087

(43)Date of publication of application : 18.10.1996

---

(51)Int.Cl. G03F 7/016  
G03F 7/00  
G03F 7/004  
G03F 7/021  
G03F 7/075  
G03F 7/11  
G03F 7/11

---

(21)Application number : 08-050947

(71)Applicant : AGFA GEVAERT NV

(22)Date of filing : 13.02.1996

(72)Inventor : VERMEERSCH JOAN  
KOKKELENBERG DIRK  
HAUQUIER GUIDO

(30)Priority

Priority number : 95 95200362

Priority date : 15.02.1995

Priority country : EP

---

**(54) DIAZO-BASE IMAGE FORMING MATERIAL WITH IMPROVED STORAGE STABILITY****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide diazo-base image forming material containing a layer, containing a hydrophilic (co)polymer or (co)polymer mixture and a hydrolyzed tetraethylorthosilicate, as a hydrophilic layer in order to manufacture a planographic printing plate with improved storage stability and high plate wear.

**SOLUTION:** Image forming material contains a hydrophilic layer containing a hydrophilic (co) polymer or (co)polymer mixture and hardened by hydrolyzed tetraalkylorthosilicate, and a photosensitive layer containing diazo resin and/or diazonium salt, on a support body. The photosensitive layer contains diazonium salt of p-aminodiphenyl-amine containing an alkyl group or an alkoxy group as a substituent or containing at least one kind of diazo resin and diazonium salt. The weight percentage of diazo resin and/or diazonium salt of p-amino-diphenylamine containing an alkyl group or an alkoxy group as a substituent, to the total quantity of the whole diazo resin and/or diazonium salt is in a range of 22-40%.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 2 7 2 0 8 7

(43) 公開日 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 1 0 月 1 8 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03F 7/016			G03F 7/016	
7/00	503		7/00	503
7/004	504		7/004	504
7/021	501		7/021	501
7/075			7/075	

審査請求 未請求 請求項の数 1 0 F D (全 1 0 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平 8 - 5 0 9 4 7	(71) 出願人	5 9 1 0 2 3 1 3 6 アグファ・ゲヴェルト・ナームロゼ・ベン ノートチャップ AGFA-GEVAERT NAAML O ZE VENNOOTSCHAP ベルギー国モートゼール、セプテストラ ート 2 7
(22) 出願日	平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 2 月 1 3 日	(72) 発明者	ジョアン・ヴェルメールシュ ベルギー国モートゼール、セプテストラ ート 2 7 アグファ・ゲヴェルト・ナーム ロゼ・ベンノートチャップ内
(31) 優先権主張番号	9 5 2 0 0 3 6 2 . 2	(74) 代理人	弁理士 安達 光雄 (外 2 名)
(32) 優先日	1 9 9 5 年 2 月 1 5 日		
(33) 優先権主張国	ドイツ ( D E )		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された貯蔵安定性を有するジアゾベース像形成材料

(57) 【要約】

【課題】 改良された貯蔵安定性及び高印刷耐久性を有する平版印刷版を作るため、親水性 (共) 重合体又は (共) 重合体混合物及び加水分解されたテトラエチルオルソシリケートを含有する層を親水性層として含有するジアゾベース像形成材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に、親水性 (共) 重合体又は (共) 重合体混合物を含有し、加水分解されたテトラアルキルオルソシリケートで硬化されている親水性層及びジアゾ樹脂及び／又はジアゾニウム塩を含有する感光性層を含有する像形成材料であり、感光性層が、置換基としてアルキル基又はアルコキシ基を含有する p - アミノジフェニルアミンのジアゾニウム塩を含有するか又はそれであるジアゾ樹脂又はジアゾニウム塩の少なくとも 1 種を含有し、全ジアゾ樹脂及び／又はジアゾニウム塩の全量に対する置換基としてアルキル基又はアルコキシ基を含有する p - アミノジフェニルアミンのジアゾニウム塩を含有するか又はそれであるジアゾニウム塩及び／又はジアゾ樹脂の重量百分率が 2 2 ~ 4 0 % の範囲であることを特徴としている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、次の順序で、親水性（共）重合体又は（共）重合体混合物を含有し、加水分解されたテトラアルキルオルソシリケートで硬化された親水性層及びジアゾ樹脂及び／又はジアソニウム塩を含有する感光性層を含有する像形成材料において、感光性層が、置換基としてアルキル基又はアルコキシ基を含有する p-アミノジフェニルアミンのジアソニウム塩を含有するかそれであるジアソニウム塩又はジアゾ樹脂の少なくとも 1 種を含有し、ジアゾ樹脂及び／又はジアソニウム塩の全量に対する置換基としてアルキル基又はアルコキシ基を含有する p-アミノジフェニルアミンのジアソニウム塩を含有するかそれである前記ジアソニウム塩及び／又はジアゾ樹脂の重量百分率が 22～40% の範囲であることを特徴とする像形成材料。

【請求項 2】 前記置換基が 1 個又は 2 個の炭素原子を含有することを特徴とする請求項 1 の像形成材料。

【請求項 3】 前記置換基がアルコキシ基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 の像形成材料。

【請求項 4】 置換基としてアルキル基又はアルコキシ基を含有する p-アミノジフェニルアミンのジアソニウム塩を含有するかそれである前記ジアゾ樹脂又はジアソニウム塩が、3-メトキシジフェニルアミン-4-ジアソニウム塩であることを特徴とする請求項 1 の像形成材料。

【請求項 5】 置換基としてアルキル基又はアルコキシ基を含有する p-アミノジフェニルアミンのジアソニウム塩を含有する前記ジアゾ樹脂又はジアソニウム塩が、ホルムアルデヒドと 3-メトキシジフェニルアミン-4-ジアソニウム塩の縮合生成物であることを特徴とする請求項 1 の像形成材料。

【請求項 6】 ジアゾ樹脂及び／又はジアソニウム塩の全量に対する置換基としてアルキル基又はアルコキシ基を含有する p-アミノジフェニルアミンのジアソニウム塩を含有するか又はそれである前記ジアソニウム塩及び／又はジアゾ樹脂の重量百分率が 25～35% であることを特徴とする請求項 1～5 の何れか 1 項の像形成材料。

【請求項 7】 支持体と、親水性結合剤及びシリカを含有する親水性層の間に下塗層を被覆することを特徴とする請求項 1～6 の何れか 1 項の像形成材料。

【請求項 8】 前記親水性層と前記感光性層の間にカチオン基を有する有機化合物を含有する中間層を設けることを特徴とする請求項 1～7 の何れか 1 項の像形成材料。

【請求項 9】 前記感光性層が、親水性結合剤として少なくとも 95 重量% の程度に加水分解されたポリビニルアセテートを含有し、更にカチオン弗素含有界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1～8 の何れか 1 項の像形成材料。

【請求項 10】 請求項 1～9 の何れか 1 項の像形成材料を像に従って露光する工程、及び続いてかくして得られた像に従って露光した像形成材料を水性液で洗うことによって現像する工程を含むことを特徴とする平版印刷版の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】 発明の分野

本発明は、淡水によって平版印刷版に現像し得るジアゾ増感像形成材料に関する。

## 【0002】 発明の背景

平版印刷は特別に製造した面から印刷する方法であり、その面のある領域は平版印刷インクを受容でき、一方他の領域は水で湿潤したとき、インクを受容しない。インクを受容する領域は印刷像領域を形成し、インクを受容しない領域は背景領域を形成する。

【0003】 フォトリソグラフィの技術において、写真材料は、露光された領域（ネガ作用）で又は親水性背景上で非露光領域（ポジ作用）中で油状又はグリース状インクを像に従って受容性にされる。

【0004】 普通の石版印刷版（サーフェイス平版又は平版印刷版とも称される）の製造において、水に対し親和性を有するか又は化学処理によってかかる親和性を得る支持体は、感光性組成物の薄層で被覆される。そのための被覆は、ジアゾ化合物、クロム酸塩増感親水性コロイド及び多くの種類の合成感光性重合体を含有する感光性重合体層を含有する。

【0005】 特にジアゾ増感材料が広く使用されている。これらの材料はニューヨークの Wiley 1965 年発行、“Light-Sensitive Systems” の第 7 章に J. Kosar によって広く調査されている。一般に使用されるネガ作用ジアゾ増感材料は、紫外及び青放射線に露光したとき重合体を硬化するジアゾ化合物の能力に基づいている。硬化特性に基づいた平版印刷版の製造のために使用されているジアゾ化合物には、例えば光分解生成物が重合体（天然コロイド又は合成樹脂）を硬化できるジアソニウム塩及びジアソニウム重合体である。ジアソニウム基を含有する重合体は、大きな構造を有するが、それらはイオン性ジアソニウム基の存在によって水溶性のままである。これらの基が光に暴露されることによって破壊されたとき、不溶性樹脂が形成される。特に有用なジアソニウム重合体には、カルボニル化合物、例えばホルムアルデヒドの如きアルデヒドと例えば p-アミノジフェニルアミンのジアソニウム塩との縮合生成物がある。これらの縮合生成物は通常ジアゾ樹脂と命名されている。これらの材料において、重合体結合剤が所望によってジアゾ樹脂被覆に加えられる。

【0006】 ジアゾ増感平版印刷版の製造のために、数種類の支持体が使用できる。普通の支持体は、Al 又は Zn の如き金属支持体、ポリエステルフィルム支持体及び紙基体である。これらの支持体は、それ自体によって

3  
充分な親水性でないときには、始めに親水性層で被覆して印刷版の親水性背景を形成する、そして次にジアソ化合物の上層を適用する（例えば DE-P1900469、DE-P2030634 及び US-P3971660 参照）。

【0007】これらの材料において親水性層として、例えば GB-P1419512、FR-P2300354、US-P3971660 及び US-P4284705 に記載されている如く、ポリビニルアルコール及び加水分解されたテトラエチルオルソシリケート及び好ましくは二酸化ケイ素及び／又は二酸化チタンも含有する層を使用することが知られている。この親水性層は、重合体結合剤中のジアソニウム塩又はジアソ樹脂を含有する感光性層で上塗被覆される。

【0008】感光性層を像に従って露光したとき、露光された領域は水不溶性になり、非露光領域は水溶性のままである。次に版は水で現像して非露光領域中のジアソニウム塩又はジアソ樹脂を除去する。かかる現像は、例えば EP-A450199 及び EP-A601240 に記載されている如く淡水によって生起させることができる。

【0009】しかしながら、例えば EP-A450199、EP-A601240 及び US-P3971660 に記載されている如き親水性（共）重合体又は（共）重合体混合物及び加水分解されたテトラエチルオルソシリケートを含有する層を親水性層として含有するジアソベース像形成材料から得られた平版印刷版の平版印刷特性は、像形成材料の貯蔵をしたとき低下することが見出されている。

#### 【0010】発明の概要

本発明の目的は、改良された貯蔵安定性及び高い印刷耐久性を有する平版印刷版を作るため、加水分解されたテトラエチルオルソシリケート及び親水性（共）重合体又は（共）重合体混合物を含有する層を親水性層として含有するジアソベース像形成材料を提供することにある。

【0011】他の目的は以下の説明から明らかになるであろう。

【0012】本発明によれば、支持体上に次の順序で、親水性（共）重合体又は（共）重合体混合物を含有し、加水分解されたテトラアルキルオルソシリケートで硬化された親水性層、及びジアソ樹脂及び／又はジアソニウム塩を含有する感光性層を含有する像形成材料を提供し、感光性層が、置換基としてアルキル基又はアルコキシ基を含有する p-アミノジフェニルアミンのジアソニウム塩を含有するかそれであるジアソニウム塩又はジアソ樹脂の少なくとも 1 種を含有し、ジアソ樹脂及び／又はジアソニウム塩の全量に対する置換基としてアルキル基又はアルコキシ基を含有する p-アミノジフェニルアミンのジアソニウム塩を含有するかそれである前記ジアソニウム塩及び／又はジアソ樹脂の重量百分率が 22～

40% の範囲であることを特徴としている。

【0013】本発明によれば、前述した如き像形成材料を像に従って露光する工程及び続いての前記像形成材料の非露光又は不十分に露光された領域中の感光性層を、前記像形成材料を水性液ですすぐか又は洗うことによって除去する工程を含む平版印刷版を得る方法を提供する。

#### 【0014】発明の詳細

本発明による像形成材料において、置換基としてアルキル基又はアルコキシ基を含有する p-アミノジフェニルアミンのジアソニウム塩を含有するか又はそれであるジアソ樹脂又はジアソニウム塩の少なくとも 1 種を含有し、ジアソ樹脂及び／又はジアソニウム塩の全量に対する置換基としてアルキル基又はアルコキシ基を含有する p-アミノジフェニルアミンのジアソニウム塩を含有するか又はそれである前記ジアソニウム塩及び／又はジアソ樹脂の重量百分率が 22～40% の範囲にある感光性層を用いることによって、現像性及び非印刷領域による擦インク性の如き平版印刷特性が、像形成前に像形成材料を貯蔵したとき非常に大なる安定性を維持する。

【0015】40% より上の百分率では低い印刷耐久性を生ぜしめ、60% より上の百分率では更に感度の許容し得ない低下を生ぜしめる。

【0016】好ましくは前記置換基は、1～4 個の炭素原子、更に好ましくは 1 個又は 2 個の炭素原子を含有する。なお、更に好ましくは前記置換基はアルコキシ基である。特に好ましくは、置換基としてアルキル基又はアルコキシ基を含有する p-アミノジフェニルアミンのジアソニウム塩を含有するか又はそれである前記ジアソ樹脂又はジアソニウム塩は、3-メトキシジフェニルアミン-4-ジアソニウム塩である。最も好ましくは、置換基としてアルキル基又はアルコキシ基を含有する p-アミノジフェニルアミンのジアソニウム塩を含有するか又はそれである前記ジアソ樹脂又はジアソニウム塩は、3-メトキシジフェニルアミン-4-ジアソニウム塩とホルムアルデヒドの縮合生成物の塩である。このジアソ樹脂は、強力な酸媒体中でメトキシジフェニルアミン-4-ジアソニウム塩とホルムアルデヒドの縮合によって作られる。

【0017】好ましくは前記ジアソニウム塩又はジアソ樹脂は、アニオンとして硫酸の酸残基を含有する。更に好ましくはそれらは錯化剤として塩化亜鉛も含有する。

【0018】ジアソ樹脂及び／又はジアソニウム塩の全量に対する前記ジアソニウム塩及び／又はジアソ樹脂の重量百分率は 25～35% の範囲であるのが好ましい。

【0019】本発明との関連において像形成材料の感光性層は、親水性結合剤も含有するのが好ましい。好適な親水性結合剤には例えばプルランがある。

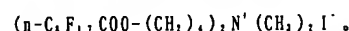
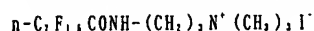
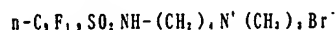
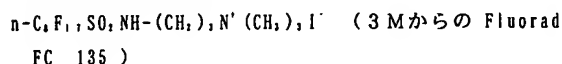
【0020】プルランは、オーレオバシジウムプルラン種（プルラリア プルラン）の微生物により作られ、α

ー1、6-グリコシド結合によって接続されたマルトリオース反復単位を含有するポリサッカライドである。プルランは、部分的に加水分解した澱粉の発酵により又はシュクロースのバクテリア発酵により工業的規模で一般に作られる。プルランは例えば Shodex, Pharmacosmos から市場で入手できる。

【0021】或いは、感光性層は、結合剤として少なくとも95重量%の程度に加水分解されたポリビニルアセテートを含有できる。

【0022】好ましくは感光性層は更にカチオン弗素含有界面活性剤、好ましくは過弗素化界面活性剤、更に好ましくは過弗素化アンモニウム界面活性剤を含有する。

【0023】過弗素化アンモニウム界面活性剤の代表例には次のものがある：



【0024】本発明による感光性層は、分散した水不溶性重合体も含有するのが好ましい。水不溶性重合体の前記水性分散液は、例えば乳化剤の結果として又は重合体に結合したカチオン又はノニオン基を有することによってカチオン性又はノニオン性の何れかであるのが好ましい。水不溶性重合体は、直径で約100オングストローム～1μmの範囲のサイズを有するのが好ましく、30℃未満でフィルムを形成しない。一般にカチオンもしくはノニオン基を担持し、又はカチオンもしくはノニオン乳化剤を用いて乳剤中に配合できる重合体を本発明において使用できる。好適な重合体には、スチレン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ビニルアセテート、ビニルクロライド、ビニリデンクロライド、ブタジエン、メチルスチレン、ビニルトルエン、ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、イソブレン、クロロブレン、無水マレイン酸、エチレングリコールアクリレート例えばポリエチレングリコールアクリレート、ハロゲン化ビニル芳香族例えばクロロスチレン及びプロモスチレン、メチルビニルエーテル、ビニルピロリドン、ポリウレタン等のホモポリマー及びコポリマーを含む。

【0025】本発明において使用できるカチオン及びノニオン乳化剤の中には、窒素に結合したアルキル基及び／又はアリール基を含有する置換アミンのアンモニウム塩、アルキル又はアリールスルホニウム塩、アルキル及びアルキル-アリールポリエーテル、カチオン又はノニオンフルオロ界面活性剤及びポリオールがある。

【0026】本発明の材料における感光性層の厚さは、0.1～10μmの範囲で変えることができ、0.5～2.5μmが好ましい。

【0027】本発明による像形成剤で使用できる好適な支持体には、例えば写真フィルム基体、例えば下塗したポリエチレンテレフタレートフィルム、セルロースアセテートフィルム、上に金属付着物又は金属層を有するプラスチック、及びポリオレフィン（例えばポリエチレン）被覆紙（そのポリオレフィン面は親水性層の接着性を改良するためコロナ放電を受けているのがよい）がある。

【0028】本発明の関連において像形成材料の親水性層中の親水性（共）重合体として、例えばビニルアルコール、アクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、又はヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマーを使用できる。使用する（共）重合体又は（共）重合体混合物の親水性度は、少なくとも60重量%の程度に、好ましくは80重量%の程度に加水分解されたポリビニルアセテートの親水性度と同じか又はそれより大であるのが好ましい。最も好ましくは、少なくとも80重量%の程度に加水分解されたポリビニルアルコールを本発明との関連における親水性層中で使用する。

【0029】加水分解されたテトラアルキルオルソシリケート架橋剤の例には、加水分解されたテトラエチルオルソシリケート及び加水分解されたテトラメチルオルソシリケートがある。

【0030】本発明により使用する像形成材料中の前記親水性層は、好ましくは層の機械的強度及び多孔度を増大する物質も含有する。このためにはコロイドシリカを使用できる。使用するコロイドシリカは、例えば40nm以下、例えば20nmの平均粒度を有するコロイドシリカの市場で入手できる水分散液の形であることができる。更にコロイドシリカより大きなサイズの不活性粒子、例えば J. Colloid and Interface Sci. 26巻（1968年）の62～69頁に記載されている如く Stoeber によって作られたシリカ、又はアルミナ粒子又は二酸化チタンもしくは他の重金属酸化物の粒子である少なくとも100nmの平均直径を有する粒子を加えることができる。これらの粒子を加えることによって、親水性層のパッケージの表面には、背景領域における水のための貯蔵場所として作用する顕微鏡的な丘及び谷からなる均一で粗い組織が与えられる。

【0031】本発明による材料における親水性層の厚さは0.2～25μmの範囲で変えることができ、好ましくは1～10μmの範囲で変えるといふ。

【0032】本発明により使用するための支持体と親水性の間で、これら二つの層間の改良された接着性を得るため、一つ以上の下塗層を被覆するとよい。

【0033】本発明との関連において使用するための好ましい下塗層は、親水性結合剤及びシリカを含有する下塗層である。

【 0 0 3 4 】 前記下塗層中の親水性結合剤として、通常蛋白質、好ましくはゼラチンを使用できる。しかしながら、ゼラチンは一部又は全面的に合成、半合成又は天然重合体で置換できる。ゼラチンに対する合成代替物には、例えばポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、及びそれらの誘導体、特にそれらの共重合体がある。ゼラチンに対する天然代替物には、例えば他の蛋白質例えばゼイン、アルブミン及びカゼイン、セルロース、サッカライド、澱粉及びアルギネートがある。一般にゼラチンに対する半合成代替物には、変性天然生成物、例えばゼラチンをアルキル化剤又はアシル化剤で変換することにより、又はゼラチンに重合性単量体をグラフトすることによって得られるゼラチン誘導体、及びセルロース誘導体例えばヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシメチルセルロース、フタロイルセルロース及びセルロースサルフェートがある。

【 0 0 3 5 】 前記下塗層中の好ましいシリカは、アニオン系の二酸化ケイ素である。コロイドシリカは好ましくは少なくとも  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積、更に好ましくは少なくとも  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を有する。

【 0 0 3 6 】 コロイドシリカの表面積は、J. Amer. Chem. Soc. 60 巻 ( 1 9 3 8 年 ) の 3 0 9 ~ 3 1 2 頁に S. Brunauer, P. H. Emmett 及び E. Teller によって発表された BET 値法により測定する。

【 0 0 3 7 】 シリカ分散液は、他の物質例えばアルミニウム塩、安定剤、殺菌剤等も含有できる。

【 0 0 3 8 】 かかる種類のシリカは、KIESELSOL 100, KIESELSOL 300 及び KIESELSOL 500 ( KIESELSOL はドイツ国レファークゼンの Farbenfabriken Bayer AG の登録商標であり、数字は  $\text{m}^2 / \text{g}$  の表面積を表す ) の名で市販されている。

【 0 0 3 9 】 下塗層中でのシリカに対する親水性結合剤の重量比は、1 未満であるのが好ましい。下限はそれ程重要ではないが、少なくとも 0. 2 であるのが好ましい。シリカに対する親水性結合剤の重量比は 0. 2 5 ~ 0. 5 であるのが更に好ましい。

【 0 0 4 0 】 前記下塗層の被覆量は、 $200 \text{ mg} / \text{m}^2$  より大であるが、しかし  $750 \text{ mg} / \text{m}^2$  未満であるのが好ましく、更に好ましくは  $250 \text{ mg} / \text{m}^2 \sim 500 \text{ mg} / \text{m}^2$  である。

【 0 0 4 1 】 前述した下塗層組成物の被覆は、所望によって界面活性剤の存在下に、水性コロイド分散液から行うのが好ましい。

【 0 0 4 2 】 本発明との関連において、好ましい例によれば、親水性層と感光性層の間でカチオン基を有する有機化合物の中間層を設ける。結果としてかかるジアゾベース像形成材料の淡水での現像が改良される。

【 0 0 4 3 】 中間層中で使用するためのカチオン基を有する有機化合物は、親水性であるのが好ましく、低分子置換化合物であることができるが、重合体であるのが好ましい。好ましい化合物は、一つ以上のアンモニウム基又は、酸性媒体中でアンモニウム基に変換できるアミノ基を有するものである。特に好ましい種類のカチオン化合物は、アンモニウム基又はアミノ基を含有する基の一つ以上で変性されたポリサッカライドである。

【 0 0 4 4 】 カチオン基を有する最も好ましい有機化合物は、デキストラン又はプルランのヒドロキシ基の少なくとも幾つかが下記の基の一つ以上に変性されているデキストラン又はプルランである。

【 0 0 4 5 】  $-\text{O}-\text{R}^1$   
 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^1$

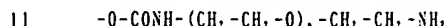
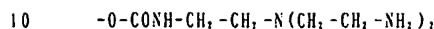
【 0 0 4 6 】 式中  $\text{R}^1$  はアミノ基又はアンモニウム基を含有する有機残基、例えばアミン置換アルキル基、アミン置換アルキルアリール基等を表し、 $\text{R}^2$  は  $\text{R}^1$  について示した意義の一つを有し、又は  $-\text{OR}^2$  又は  $-\text{N}(\text{R}^2)$   $\text{R}^1$  を表す、 $\text{R}^2$  は  $\text{R}^1$  について示した意義の一つを有し、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  の各々は、同じであっても異なってもよく、 $\text{R}^1$  について示した意義の一つを有する。

【 0 0 4 7 】 本発明により使用できるデキストラン又はプルランの例には、ヒドロキシ基の幾つかが下記表 1 に示す基の一つで変性されているデキストラン又はプルランである：

【 0 0 4 8 】

表 1

No.	変 性 基
1	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
2	$-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
3	$-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2$
4	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
5	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{Cl}^-$
6	$-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ( n は 1 ~ 5 0 の整数を表す )
7	$-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{Cl}^-$
8	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3 \cdot \text{HCl}$
9	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2$



【0049】変性されたデキストラン又はプルランは、例えばアルキル化剤、クロロホルメート、酸ハライド、カルボン酸等とデキストランの反応によって作ることができる。

【0050】一つ以上のカチオン基を有する有機化合物を含有する中間層は、 $5 \sim 500 \text{ mg/m}^2$  の量で設けるのが好ましく、 $10 \sim 200 \text{ mg/m}^2$  の量が更に好ましい。

【0051】本発明との関連において像形成材料は、有利には、水溶性染料、例えばローダミン、スーダンプルー、メチレンブルー、エオシン又はトリフェニルメタン染料例えばクリスタルバイオレット、ピクトリアビュアブルー、マラカイトグリーン、メチルバイオレット及びフクシン又は染料顔料を含有する。これらの着色剤は、感光性層及び/又は硬化した親水性層中に混入できる。

【0052】本発明による像形成材料から平版印刷版を得るため、前記像形成材料は、像に従って露光し、続いて水性液、好ましくは淡水ですすぎ又は洗って、像形成材料の非露光部分又は不十分に露光された部分にあるジアゾ樹脂又はジアゾニウム塩を除去する。

【0053】本発明において使用する像形成材料の露光は、 $250 \sim 500 \text{ nm}$  の波長範囲での所望によって青色光と組合せた紫外光で有利に進行する。有用な光源には、例えば  $1000 \text{ W}$  の高圧又は中圧ハロゲン水銀蒸気ランプがある。大部分の平版印刷はオフセット法で行われるから、像形成材料は、その上に得られた像が正しく読めるような方法で露光するのが好ましい。露光は光学機械を用いる露光か又は接触露光であることができる。

【0054】ジアゾ樹脂又はジアゾニウム塩は、露光したとき、水溶性から水不溶性に変換される（ジアゾニウム基の分解による）、そして更にジアゾの光分解生成物が重合体結合剤又はジアゾ樹脂の架橋の程度の向上誘起でき、これによって像パターンの形で、表面を水溶性から水不溶性に選択的に変換する。非露光領域は変化しないまま、即水溶性のままで残る。

【0055】下記実施例は本発明を示すが、それに限定するものではない。百分率は他に特記せぬ限り重量による。

#### 【0056】実施例 1

##### 【0057】石版印刷基体の製造

脱イオン水中  $21.5\%$  の  $\text{TiO}_2$ （平均粒度  $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ）及び  $2.5\%$  のポリビニルアルコールを含有する分散液  $440 \text{ g}$  に、攪拌しつつ続けて、水中  $5\%$  のポリビニルアルコール溶液  $250 \text{ g}$ 、水中  $22\%$  の加水分解したテトラメチルオルソシリケート乳濁液  $105 \text{ g}$ 、及び湿潤剤の  $10\%$  溶液  $12 \text{ g}$  を加えた。

【0058】この混合物に脱イオン水  $193 \text{ g}$  を加え、

pH を 4 に調整した。

【0059】得られた分散液を、親水性接着剤層で被覆した厚さ  $275 \mu\text{m}$  ( $382 \text{ g/m}^2$ ) を有するポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に、 $50 \text{ g/m}^2$  の湿潤被覆厚さに被覆し、 $30^\circ\text{C}$  で乾燥し、続けてそれを  $1$  週間  $57^\circ\text{C}$  の温度曝して硬化させた。

【0060】この基体に、更に Dormacid (Pfeifer & Langen から入手できるジエチルアミノエチル基で変性したデキストラン) 及びカチオン湿潤剤の水性溶液 (pH 5) を、 $1 \text{ m}^2$  について Dormacid  $30 \text{ mg}$  の乾燥被覆厚さに設けた。次に得られた材料を  $57^\circ\text{C}$  で  $1$  週間加熱した。

##### 【0061】像形成材料 1 の製造

感光性被覆の製造：脱イオン水中のセチルトリメチルアンモニウムブロマイドで安定化したポリメチルメタクリレート（粒子直径  $40 \text{ nm}$ ）の  $20\%$  分散液  $63 \text{ g}$  に、攪拌しながら続けて、水中  $98\%$  の加水分解したポリビニルアセテート (Wacker から入手できる POLYVIOL W 48/20) の  $5\%$  溶液  $120 \text{ g}$  及び水中の HELIOGEN BLUE (BASF) の  $10\%$  分散液  $15 \text{ g}$  を加えた。次に NEGALUX N11 (PCAS によって市販されている水中の p-ジフェニルアミンジアゾニウム硫酸水素塩とホルムアルデヒドの縮合生成物) の  $15\%$  溶液  $66 \text{ g}$  を徐々に加えた。最後に水中のカチオン弗素含有界面活性剤 (3M から入手できる Fluorad FC135) の  $1.6\%$  溶液  $30 \text{ g}$  及び水  $726 \text{ ml}$  を加えた。

【0062】像形成材料 1 は、前述した石版印刷基体に、前述した感光性組成物を  $35 \text{ g/m}^2$  の量（湿潤被覆量）で被覆し、それを  $30^\circ\text{C}$  で乾燥して作った。

【0063】像形成材料 2、3 及び 4 を、像形成材料 1 と同じ方法で、ジアゾ樹脂 NEGALUXN11 を、DIAZO N 0.8 (Fairmount によって市販されている水中の 3-メトキシジフェニルアミン-4-ジアゾニウム硫酸水素塩とホルムアルデヒドの縮合生成物) の重量で  $10\%$ （像形成材料 2）、 $20\%$ （像形成材料 3）及び  $25\%$ （像形成材料 4）で置換したことを変えて作った。

【0064】得られた像形成材料を、 $24$  時間  $40\%$  相対湿度で  $25^\circ\text{C}$  で調湿し、これらの条件の下でそれぞれの像形成材料の二つの片を水に対し不透過性である閉じたアルミニウムバッグ中に包装した。パッケージを次いで  $57^\circ\text{C}$  で種々な時間貯蔵した。

【0065】像形成材料をそれぞれ  $1000 \text{ W}$  の高圧ハロゲン水銀蒸気ランプに  $70 \text{ cm}$  の距離で  $90$  秒間露光した。

【0066】続いて像形成材料を淡水で洗って現像した。得られた結果を表 2 に示す。

【0067】

表 2

材 料	貯 蔵 条 件	Dev. <sup>a</sup>	Fog <sup>b</sup>
1	新しいもの	2	1 1
	2日間、57℃	5	5
	3日間、57℃	13	0
2	新しいもの	2	1 1
	2日間、57℃	5	6. 5
	3日間、57℃	13	0
3	新しいもの	2	1 1
	2日間、57℃	4. 5	8
	3日間、57℃	13	0
4	新しいもの	2	1 1
	2日間、57℃	4	9
	3日間、57℃	7	8

【0068】a) Dev: 段階光学楔の最後の段階として表示した現像性度、これによって現像後感光性層が版から完全に除去されない。数13は像形成材料の非照射領域においてさえも、感光性層が現像によって版から除去できないことを示す。

【0069】b) Fog: これは相対評価を示し、これにより数11は版が完全にかぶりのないことを示し、そして数0は完全かつひどいかぶりを示し、これによって11から6の範囲の数が許容しうるかぶりを示す。

【0070】評価: 像形成材料1、2及び3(比較材料)は、低い貯蔵安定性を示すことが明らかである。57℃で3日間保存した後、それらはもはや現像できない、このことは像に従って露光し、淡水で現像した後版上にもはや像が形成できず、版が完全にかつひどいかぶ

り形成していることを意味する。他方像形成材料4(本発明による像形成材料)は、57℃で3日間それを保存した後、現像可能性の普通の損失のみを示し、かぶりの非常に許容できる程度を示している。

【0071】実施例 2

【0072】像形成材料1を、実施例1に記載した如く製造し、貯蔵し、露光し、現像した。

【0073】像形成材料5、6及び7は、像形成材料1と同じ方法で、但しジアゾ樹脂 NEGALUX N11 を、DIAZ 0 No.8 の重量で、30% (像形成材料5)、35% (像形成材料6) 及び40% (像形成材料7) で置換して作り、貯蔵し、露光し、現像した。得られた結果を表3に示す。

【0074】



表 3

材 料	貯 蔵 条 件	Dev. <sup>a</sup>	Fog <sup>b</sup>
1	新しいもの	2	1 1
	2. 5日間、5 7℃	6	7
	3日間、5 7℃	1 3	0
5	新しいもの	2	1 1
	3日間、5 7℃	4	1 1
	4日間、5 7℃	6	1 1
6	新しいもの	2	1 1
	3日間、5 7℃	4, 5	1 1
	4日間、5 7℃	5	1 1
7	新しいもの	2	1 1
	3日間、5 7℃	3	1 1
	4日間、5 7℃	4	1 1

【0075】a), b)は表2を参照せよ。

【0076】評価：像形成材料1（比較材料）は悪い貯蔵安定性を示すことは明らかである。5 7℃で3日間保存した後、それはもはや現像できない、このことは、像に従って露光し、淡水で現像した後版上にもはや像が形成できず、版は完全にかつひどいかぶり形成していることを意味する。他方像形成材料5、6および7（本発明による像形成材料）は、それらを5 7℃で3日間及び4日間も保存した後、現像可能性の普通の損失のみを示し、かぶりは示さない。本発明によるジアゾ樹脂FAIRMO 30 UNT No.8の最高量を用いた像形成材料7は、像形成材料5及び6よりも僅かに良好な現像可能性に対する結果さえ示している。像形成材料5、6及び7の感度は像形

成材料1の感度より非常に僅かに低いだけである。

【0077】実施例 3

【0078】像形成材料1を、実施例1に記載した如くして作り、貯蔵し、露光し、現像した。

【0079】像形成材料8、9、10及び11は、像形成材料1と同じ方法で、但し、ジアゾ樹脂 NEGALUX NI 1 を、3 MDS（Siber Hegner によって市販されている3-メトキシジフェニルアミン-4-ジアゾニウム硫酸水素塩）の重量で10%（像形成材料8）、20%（像形成材料9）、30%（像形成材料10）及び40%（像形成材料11）で置換して作り、貯蔵し、露光し、現像した。得られた結果を表4に示す。

【0080】

表 4

材 料	貯 蔵 条 件	Dev. <sup>a</sup>	Fog <sup>b</sup>
1	新しいもの 2. 5日間、57℃ 3. 5日間、57℃	2 5 13	11 6.5 0
8	新しいもの 2. 5日間、57℃ 3. 5日間、57℃	2 5 13	11 6.5 0
9	新しいもの 2. 5日間、57℃ 3. 5日間、57℃	2 4.5 9	11 7.5 5
10	新しいもの 2. 5日間、57℃ 3. 5日間、57℃	2 4 6	11 8 6
11	新しいもの 2. 5日間、57℃ 3. 5日間、57℃	2 4 5	11 8 6

【0081】a), b)は表2を参照せよ。

【0082】評価：像形成材料1及び8（比較材料）は低い貯蔵安定性を示すことは明らかである。それらを57℃で3日間保存した後、それらはもはや現像できない、これは像に従って露光し、淡水で現像した後版上にもはや像が形成できないことを意味し、版は完全にかつひどいかぶり形成していた。像形成材料9（比較材料）は境界線の場合を示す。それはなお現像できる、しかしそれはかろうじてしかできず、かぶりは事実上許容できない。像形成材料10及び11（本発明による像形成材料）は、57℃で3日間保存した後、良好な現像可能性であり、像形成材料9（比較材料）のそれより良好であるかぶりレベルを有する。像形成材料10及び11の感度は、像形成材料1の感度より非常に僅か低いだけである。

【0083】実施例 4

【0084】像形成材料2, 3, 5, 7及び11を前記各実施例に記載した如く作った。

【0085】像形成材料12及び13は、像形成材料1と同じ方法で、但し、ジアゾ樹脂 NEGALUX XII を、DIAZO No.8 の45重量%で（像形成材料12）又は3MDS の45重量%で（像形成材料13）置換して作った。

【0086】これらの像形成材料を、実施例1と同じ方法で微細な線を含む階段光学楔を介して露光し、現像した。

【0087】かくして得られた印刷版II, III, V, VI, XI, XII, 及びXIIIを同じオフセット印刷機（HEIDELBERG GT0-46）に装着し、同じ条件の下で印刷のために使用した。吸湿溶液として市販の Rotomatic 100 を使用し、インクとしてドイツ国の Kast and Ebinge r, A. G. より市販されている K+E 125 を使用した。非圧縮性ゴムブランケットを使用した。

【0088】3000枚のコピー後、なお印刷される最小の線として表示したこれらの印刷版の印刷耐久性を表5に示す。

【0089】

表 5

印刷版	印刷耐久性
II	2 $\mu$ m
III	3 $\mu$ m
V	2 $\mu$ m
VII	10 $\mu$ m
XI	10 $\mu$ m
XII	45 $\mu$ m
XIII	50 $\mu$ m

【0090】これらの結果から、ジアゾ樹脂として Negalux XII を含む像形成材料から得られた印刷版は、前記 Negalux XII を、DIAZO No.8 によって10重量%

47  
 (印刷版II)、20重量% (印刷版III)、30重量% (印刷版V)又は40重量% (印刷版VII)で置換し、又は3MDSによって40重量%置換すると (印刷版XI)、良好ないし非常に良好な印刷耐久性を示すことが明らかである。事実、3000枚までのコピーを印刷することによって線が消失せず (印刷版II、III、V)又は非常に小さい線のみが消失する (印刷版VII及びX

I)。

【0091】ジアソ樹脂として Negalux NII を含む像形成材料から得られた印刷版は、前記 Negalux NII を、DIAZO No.8 により45重量%置換し (印刷版XII)又は3MDSで45重量%置換すると (印刷版XII I)低い印刷耐久性を示す。事実非常に広い線を除いて殆どの線が3000枚のコピーまで印刷して消失する。

-----  
 フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
7/11			7/11	
	503			503

(72)発明者 デイル・コ克蘭ベル  
 ベルギー国モートゼール、セプテストラート 27 アグファ・ゲヴェルト・ナム  
 ロゼ・ベンノートチャップ内  
 (72)発明者 ギド・オキエル  
 ベルギー国モートゼール、セプテストラート 27 アグファ・ゲヴェルト・ナム  
 ロゼ・ベンノートチャップ内